


FILM FOR LAMINATING METALLIC SHEET AND FABRICATION**Publication number:** JP2002356568 (A)**Publication date:** 2002-12-13**Inventor(s):** OKADA SHINICHIRO; KINOSHITA EIJI**Applicant(s):** TEIJIN LTD**Classification:****- international:** C08J5/18; B32B27/36; C08L67/02; C08J5/18; B32B27/36; C08L67/00; (IPC1-7): C08J5/18; B32B27/36; C08L67/02**- European:****Application number:** JP20010162274 20010530**Priority number(s):** JP20010162274 20010530**Also published as:** JP3942381 (B2)**Abstract of JP 2002356568 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester film for laminating on a metallic sheet and for fabrication, excellent in a fabricating property, an appearance after a retort, heat embrittlement resistance, retort resistance, and also film-forming properties. **SOLUTION:** A polyester composition is composed of a polyethylene terephthalate copolymer (I) having mp: 210-250 deg.C of 10-70 wt.% and a polybutylene terephthalate (II) having mp: 170-223 deg.C of 30-90 wt.%. The polyester film for laminating on the metallic sheet is composed of the polyester composition, wherein the shortest semicrystallization time of the film is 30-100 sec.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-356568
(P2002-356568A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 F 0 7 1
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	4 F 1 0 0
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-162274(P2001-162274)	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成13年5月30日 (2001. 5. 30)	(72) 発明者	岡田 真一郎 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内
		(72) 発明者	木下 英司 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内
		(74) 代理人	10007/263 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属板貼合せ成型加工用フィルム

(57) 【要約】

【課題】 優れた成形加工性、レトルト後外観、耐熱脆化性、耐レトルト性を有し、かつ製膜性に優れた金属板貼合せ成型加工用ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 融点が210～250℃のポリエチレンテレフタレート共重合体 (I) 10～70重量%と、融点が170～223℃のポリブチレンテレフタレート (II) 30～90重量%とからなるポリエステル組成物から構成されたフィルムであって、フィルムの最短半結晶化時間が30～100秒であることを特徴とする、金属板貼合せ成型加工用フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 融点が２１０～２５０℃のポリエチレンテレフタレート共重合体（Ⅰ）１０～７０重量％と、融点が１７０～２２３℃のポリブチレンテレフタレート（ⅠⅠ）３０～９０重量％とからなるポリエステル組成物から構成されたフィルムであって、フィルムの最短半結晶化時間が３０～１００秒であることを特徴とする、金属板貼合せ成形加工用フィルム。

【請求項２】 ポリエチレンテレフタレート共重合体（Ⅰ）が、イソフタル酸成分を共重成分として２～１９モル％含有するポリエチレンテレフタレート共重合体である、請求項１記載の金属板貼合せ成形加工用フィルム。

【請求項３】 ポリエチレンテレフタレート共重合体（Ⅰ）が２，６－ナフタレンジカルボン酸を共重成分として２～１９モル％含有するポリエチレンテレフタレート共重合体である、請求項１記載の金属板貼合せ成形加工用フィルム。

【請求項４】 ポリエチレンテレフタレート共重合体（Ⅰ）が、フィルムを構成するポリエステル組成物にすべく溶融混合される前に、１０～５０当量／トンのＣＯＯＨ末端基量である、請求項１乃至３のいずれかに記載の金属板貼合せ成形加工用フィルム。

【請求項５】 ポリブチレンテレフタレート（ⅠⅠ）が、フィルムを構成するポリエステル組成物にすべく溶融混合される前に、１０～６０当量／トンのＣＯＯＨ末端基量である、請求項１乃至３のいずれかに記載の金属板貼合せ成形加工用フィルム。

【請求項６】 ポリエチレンテレフタレート共重合体（Ⅰ）が３０重量％を超え６０重量％未満であり、ポリブチレンテレフタレート（ⅠⅠ）が４０重量％を超え７０重量％未満である、請求項１記載の金属板貼合せ成形加工用フィルム。

【請求項７】 フィルムの最短半結晶化時間が３０～５０秒である、請求項１乃至５のいずれかに記載の金属板貼合せ成形加工用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属板貼合せ成形加工用フィルムに関し、更に詳しくは製膜性に優れ、金属板に貼り合せて絞り加工等の製缶加工をする際優れた成形加工性を示し、レトルト後外観、耐熱脆化性および耐レトルト性に優れた金属缶、例えば飲料缶、食品缶等を製造し得る金属板貼り合せ成形加工用フィルムに関する。

【０００２】

【従来の技術】金属缶には内外面の腐蝕防止として一般に塗装が施されているが、最近、工程簡素化、衛生性向上、公害防止の目的で、有機溶剤を使用せずに防錆性を得る方法の開発が進められ、その一つとして熱可塑性樹

脂フィルムによる金属缶の被覆が試みられている。

【０００３】すなわち、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等の金属板に熱可塑性樹脂フィルムをラミネートした後、絞り加工等により製缶する方法の検討が進められている。

【０００４】この熱可塑性樹脂フィルムとしてポリオレフィンフィルムやポリアミドフィルムが試みられたが、成形加工性、レトルト後外観、耐熱脆化性、耐レトルト性のすべてを満足するものではなかった。

【０００５】一方、ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートフィルムがバランスのとれた特性を有するフィルムとして注目され、これをベースとした幾つかの提案がされている。

【０００６】例えば、二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを低融点ポリエステルの接着層を介して金属板にラミネートし、製缶材料として用いる（特開昭５６－１０４５１号公報、特開平１－１９２５４６号公報）技術（以下、技術Ａという）が提案されている。

【０００７】非晶性もしくは極めて低結晶性の芳香族ポリエステルフィルムを金属板にラミネートし、製缶材料として用いる（特開平１－１９２５４５号公報、特開平２－５７３３９号公報）技術（以下、技術Ｂという）が提案されている。

【０００８】低配向で、熱固定された二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを金属板にラミネートし、製缶材料として用いる（特開昭６４－２２５３０号公報）技術（以下、技術Ｃという）が提案されている。

【０００９】また、フィルムの耐衝撃性を向上させる目的で、エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルとブチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルとからなるポリエステル組成物において両ポリエステルの互いにエステル交換反応を起こさせたものをフィルムに用いる方法が提案されている。

【００１０】例えば、極限粘度数を定めたポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートとの配合品を製缶材料として用いる（特開平９－１９４６０４）技術（以下、技術Ｄという）が提案されている。

【００１１】最短半結晶化時間が極めて短い二軸配向フィルムを金属板に熱融着させて製缶材料として用いる（特許３０９１０５４号）技術（以下、技術Ｅという）が提案されている。

【００１２】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者らの研究によれば、いずれの技術も十分な特性が得られず、それぞれ次の問題があることがわかった。

【００１３】技術Ａについては、二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムは耐熱性、保香性に優れるが、成形加工性が不十分であり、大きな変形を伴う製缶加工ではフィルムの白化、微小クラックの発生、破断が発生

する。

【0014】技術Bについては、非晶性もしくは極めて低結晶性の芳香族ポリエステルフィルムであるため成形加工性は良好であるが、保香性が劣り、また製缶後の印刷、レトルト殺菌処理等の後処理、更には長期の保存により脆化しやすく、缶外部からの衝撃によって割れやすいフィルムに変質する恐れがある。

【0015】技術Cについては、上記技術Aと技術Bの中間領域で効果を発揮せんとするものであるが、未だ配向性が高く製缶加工に適用可能な程度の低配向には達しておらず、たとえ変形度の小さい領域で加工し得たとしても、その後の印刷、缶内容物を滅菌するレトルト処理により脆化しやすくなり、前記技術Bと同様に缶外部からの衝撃により割れやすいフィルムに変質する恐れがある。

【0016】技術Dについては、エステル交換反応が進みすぎるとポリマー劣化が起り、フィルムの諸特性が低下する問題がある。他方、エステル交換反応の進み具合が不足すると結晶性が上がるため製膜性が悪化したり、成型加工性や耐衝撃性が不十分となり好ましくない。

【0017】技術Eについては、製缶材料としての効果は優れているものの、用いる二軸配向ポリエステルフィルムの結晶性が上がり過ぎているため、安定した品質を得ることができず、製膜性が非常に悪化する。従って、技術Dと同様、これらのエステル交換反応を制御することがフィルム製膜や成型缶の特性向上に不可欠であるが、これまで技術的に困難であった。

【0018】そこで、本発明の目的は、かかる問題を解消し、製膜性に優れ、かつ成形加工性、レトルト後外観、耐熱脆化性および耐レトルト性に優れ、例えば飲料缶、食品缶等を製造するのに適した、金属板貼合せ成形加工用フィルムを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とする共重合ポリエステルとブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルとを特定割合で混合し、かつフィルムの最短半結晶化時間を特定範囲とすることによって、製膜性に優れ、かつ成形加工性、レトルト後外観、耐熱脆化性および耐レトルト性に優れたフィルムが得られることを見出し、本発明に到達した。

【0020】すなわち、本発明は、融点が210～250℃のポリエチレンテレフタレート共重合体(I)10～70重量%と、融点が170～223℃のポリブチレンテレフタレート(II)30～90重量%とからなるポリエステル組成物から構成されたフィルムであって、フィルムの最短半結晶化時間が30～100秒であることを特徴とする、金属板貼合せ成形加工用フィルムであ

る。以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】[ポリエチレンテレフタレート共重合体(I)]本発明において、ポリエチレンテレフタレート共重合体(I)は、エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とする共重合ポリエステルである。

【0022】主たる繰返し単位とは、全繰返し単位あたり50モル%以上、好ましくは60モル%以上の繰返し単位をいう。

【0023】ポリエチレンテレフタレート共重合体に用いられる共重合成分は、ジカルボン酸成分およびジオール成分のいずれでもよく、この両者であってもよい。

【0024】ジカルボン酸成分の共重合成分としては、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸を例示することができ、これらの中で、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0025】ジオール成分の共重合成分としては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の如き脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサジメタノール等の如き脂環族ジオールを例示することができる。

【0026】共重合成分は、単独で用いてもよく、二種以上を併せて使用してもよい。共重合成分は、ポリエチレンテレフタレート共重合体(I)の融点が、210～250℃、好ましくは215～245℃の範囲になる割合で配合する。融点が210℃未満となると耐熱性が劣り、融点が250℃を超えるとポリマーの結晶性が高過ぎて成形加工性が損なわれる。

【0027】共重合成分の配合量は、共重合成分の種類により異なるが、ポリエチレンテレフタレート共重合体の融点が上記範囲となる量を選択して適宜配合する。

【0028】例えば、共重合成分として、イソフタル酸を用いる場合には、全ジカルボン酸成分あたり2～19モル%用いると、融点を上記の範囲にすることができる。

【0029】また、共重合成分として、2,6-ナフタレンジカルボン酸を用いる場合には、全ジカルボン酸成分あたり2～19モル%用いると、融点を上記の範囲にすることができる。

【0030】ポリエチレンテレフタレート共重合体(I)の固有粘度は、好ましくは0.52～0.80、更に好ましくは0.54～0.70、特に好ましくは0.57～0.65である。固有粘度が0.52未満であると缶成形時の成形加工性や、耐熱脆化等の特性が不十分であり好ましくない。固有粘度が0.8を超えるとフィルム製膜時の押出成形性が低下し好ましくない。ここで、共重合ポリエステルの固有粘度(d1/g)は、オクロロフェノールに溶解後、35℃で測定した値か

ら算出された値である。

【0031】〔融点測定〕なお、本発明において、フィルムの融点は、Du Pont Instruments 910 DSCを用い、サンプル量20mgについて、昇温速度20℃/分で融解ピークを求める方法により測定された値である。

【0032】〔ポリブチレンテレフタレート（II）〕本発明において、ポリブチレンテレフタレート（II）は、ブチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルであり、ホモポリマーでもコポリマーでもよい。

【0033】主たる繰返し単位とは、全繰返し単位あたり50モル%以上、好ましくは60モル%以上の繰返し単位をいう。

【0034】ポリブチレンテレフタレート（II）として、コポリマーを用いる場合、共重合成分は、ジカルボン酸成分、ジオール成分およびその両者のいずれに用いてもよい。共重合成分のジカルボン酸成分としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 10-デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸；イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸を例示することができる。

【0035】共重合成分のジオール成分としては、ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチグリコール等の如き脂肪族ジオール；1, 4-シクロヘキサジメタノール等の如き脂環族ジオールを例示することができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0036】コポリマーを用いる場合、共重合成分としてはイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸またはアジピン酸が好ましい。

【0037】共重合成分は、ポリブチレンテレフタレート（II）の融点が170～223℃、好ましくは180～223℃となる範囲で配合する。融点が170℃未満では耐熱性が劣ることになる。なお、ポリブチレンテレフタレートがホモポリマーであるとき、その融点は223℃である。

【0038】ポリブチレンテレフタレート（II）の固有粘度は、好ましくは0.70～2.00、更に好ましくは0.80～1.70、特に好ましくは0.85～1.50である。

【0039】なお、ポリブチレンテレフタレート（II）の融点および固有粘度の測定方法は、前述のポリエチレンテレフタレート共重合体（I）の測定方法とそれぞれ同じである。

【0040】〔組成比率〕本発明のフィルムは、融点が210～250℃のポリエチレンテレフタレート共重合体（I）10～70重量%と、融点が170～223℃のポリブチレンテレフタレート（II）30～90重量%とからなるポリエステル組成物から構成される。さら

に、ポリブチレンテレフタレート（II）のより好適な範囲は40重量%を超え70重量%未満である。ポリブチレンテレフタレート（II）が30重量%未満で、ポリエチレンテレフタレート共重合体（I）が70重量%を超えると、最短結晶化時間が100秒を超えるため、レトルト処理後の外観が斑点状に乳白色に変色し、また深絞り加工性が不足し易い。ポリブチレンテレフタレート（II）が90重量%を超え、ポリエチレンテレフタレート共重合体（I）が10重量%未満であると、最短結晶化時間が30秒未満となり結晶性が上がり過ぎ製膜性が悪化する。

【0041】〔製造方法〕ポリエチレンテレフタレート共重合体（I）およびポリブチレンテレフタレート（II）は、例えば、テレフタル酸、エチレングリコールまたはテトラメチレングリコールを、要すれば共重合成分の存在下にエステル化反応させ、ついで得られる反応生成物を重縮合反応させて共重合ポリエステルとする方法で製造することができる。

【0042】これらは、いずれも、ジメチルテレフタレート、エチレングリコールおよび共重合成分をエステル交換反応させ、ついで得られる反応生成物を重縮合反応させて共重合ポリエステルとする方法で製造してもよい。

【0043】製造においては、必要に応じ、他の添加剤、例えば蛍光増白剤、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤等を添加することができ、また白色顔料や黄色顔料の添加により着色することもできる。

【0044】また、本発明のポリエステルフィルムにおいては、フィルム製造工程における取扱性（巻取り性）を改良するため、平均粒径2.5μm以下、好ましくは0.01～1.8μmの微粒子を、共重合またはホモポリエステル100重量%に対し0.005～1重量%、好ましくは0.01～0.5重量%含有させることが特に推奨される。

【0045】この微粒子は無機系、有機系を問わないが、無機系が好ましい。無機系微粒子としては、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が例示でき、有機系微粒子としては架橋ポリスチレン粒子、架橋シリコーン樹脂粒子等が例示できる。いずれも平均粒径が2.5μm以下であることが望ましく、微粒子の平均粒径が2.5μmを超える場合は、成形加工により変形した部分の、粗大粒子（例えば10μm以上の粒子）が起点となり、ピンホールを生じたり、場合によっては破断することもある。

【0046】特に、耐ピンホール性の点で好ましい微粒子は、平均粒径が2.5μm以下であると共に、粒径比（長径/短径）が1.0～1.2である単分散微粒子である。このような微粒子としては、真球状シリカ、真球状二酸化チタン、真球状ジルコニウム、真球状架橋シリコーン樹脂粒子等が例示できる。

【0047】〔最短半結晶化時間〕本発明において、フィルムの最短半結晶化時間が30～100秒であり、好ましくは30～50秒である。最短半結晶化時間が30秒未満であると結晶性が上がり過ぎるため製膜性が悪化する。他方、最短結晶化時間が100秒を超えると、ポリマーの劣化によるフィルムの製膜性が低下し易くなり、またレトルト処理後の外観が斑点状に乳白色に変色する。

【0048】なお、本発明でいうフィルムの最短半結晶化時間は、フィルムを構成するポリマーの結晶化が生じる温度範囲で半結晶化時間を測定し、該温度範囲の中で

$$1-X_c = \exp(-k t^n)$$

$$(1-I_0/I_g)$$

$$1-X_c = \frac{(1-I_0/I_g)}{(I_0-I_g)}$$

【0051】なお、試料（試料重量：8mg）は、該装置に組み込まれた融解炉で樹脂の最高融点+50℃の温度で窒素中で1分間加熱後、直ちに試料を移動させて、結晶化浴中に浸漬し、10秒以内に試料温度を平衡な測定温度になるようにして測定を開始する。また、ここでの最高融点は、示差走査熱量計（Du Pont Instruments 910 DSC型）により20℃/分の昇温速度で昇温した時、1つあるいは2つ以上の吸熱ピークが認められるが、それらの吸熱ピークの最大深さを示す温度の中で最高の温度をいう。

【0052】この脱偏光強度法は、新実験化学講座（丸善）および高分子化学Vol.29 No.323 P.139 およびVol.29 No.325 P.336（高分子学会）にも記載されているように、早い結晶化速度を測定する時、有効な方法である。

【0053】なお、試料が熱平衡に達するまでの時間を考慮し、結晶化浴中に試料を移動して10秒経過した時点をも＝0秒として測定した。t＝0秒で測定した脱偏光透過強度がI₀、Log tに対して脱偏光透過強度をプロットして結晶化温度曲線が直線になりはじめた点の脱偏光透過強度をI_gとした。

【0054】〔C₀OH末端量〕ポリエステル組成物のポリエチレンテレフタレート共重合体（I）とポリブチレンテレフタレート（II）は、製膜前までに熔融混練されていることが好ましい。

【0055】本発明においては、ポリエチレンテレフタレート共重合体（I）およびポリブチレンテレフタレート（II）のC₀OH末端量が、フィルムの最短半結晶化時間に大きく関係する。ポリマー熔融時の滞留時間を長くしたり滞留温度を高くするとポリマーが熱分解により劣化するという弊害が発生し、従来の技術では最短半結晶化時間を制御することが困難であった。

【0056】本発明者らはこの弊害を伴わない技術を鋭

最も短かった半結晶化時間である。

【0049】半結晶化時間は、ポリマー結晶化速度測定装置（コタギ製作所（株）製、MK-801型）を用いて、直交した偏光板の間に置いた試料の結晶化に伴い増加する光学異方性結晶成分による透過光を各試料温度で測定（脱偏光強度法）し、下記のアブラミ式を用いて結晶化度が1/2となる時間を算出した各試料温度での値の中で最も短い時間である。

【0050】

【数1】

X_c：結晶化度、k：結晶化速度定数

n：アブラミ指数、t：時間（秒）

I₀：脱偏光透過強度（始点）

I_t：脱偏光透過強度（t秒後）

I_g：脱偏光透過強度（終点）

意検討した結果、驚くべきことに熔融混合前のポリエチレンテレフタレート共重合体（I）のC₀OH末端量を10～50当量/トンとし、同時にポリブチレンテレフタレート（II）のC₀OH末端量を10～70当量/トンとすると、最短半結晶化時間が容易に制御されることを知見した。

【0057】ポリエチレンテレフタレート共重合体（I）のC₀OH末端量が10当量/トン未満であると、かかる最短半結晶化時間が長くなり過ぎて、ポリマーの劣化によるフィルムの製膜性が低下し易くなり、またレトルト処理後の外観が斑点状に乳白色に変色するため好ましくない。50当量/トンを超えると、最短半結晶化時間が短くなり過ぎて、製膜工程中、特に延伸工程中で結晶化を起こしてしまい、局所的な厚み斑や幅変動の原因となり製膜性が低下し易く好ましくない。

【0058】ポリブチレンテレフタレート（II）のC₀OH末端量が10当量/トン未満であると、最短半結晶化時間が長くなり過ぎて、ポリマーの劣化によるフィルムの製膜性が低下し易くなり、またレトルト処理後の外観が斑点状に乳白色に変色するため好ましくない。70当量/トンを超えると、最短半結晶化時間が短くなり過ぎて、製膜工程中、特に延伸工程中で結晶化を起こしてしまい、局所的な厚み斑や幅変動の原因となり製膜性が低下し易く好ましくない。

【0059】なお、C₀OH末端量は、セイワ技研製C₀OH自動測定装置を用い、サンプル100mgにベンジルアルコール20mgを加え、窒素雰囲気下にて、200℃で4分間加熱した後、常温に冷却し、フェノールレッドを指示薬として0.02N水酸化ナトリウムベンジルアルコール溶液を滴下して、指示薬変色までの滴定量より下記式を用いて求められる。C₀OH末端量（当量/トン）＝滴定量（cc）×200

【0060】本発明のフィルムは、未延伸フィルムであ

ってもよいが、二軸配向フィルムであることが好ましい。

【0061】本発明のフィルムは、従来から知られている方法で製造することができる。

【0062】本発明のフィルムは、厚みが好ましくは3～75 μ m、更に好ましくは6～50 μ m、特に好ましくは9～30 μ mである。3 μ m未満であると成形加工時に破れ等が生じやすくなり、75 μ mを超えると過剰品質であって不経済であり好ましくない。

【0063】本発明のフィルムは、金属板貼り合わせ成型加工に用いられる。貼り合わせられる対象の金属板としては、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等の金属板が適切である。これらの金属板と貼り合わせるにより、特に製缶用金属板として好適に用いることができる。

【0064】金属板へのフィルムの貼り合わせは、例えば下記(ア)、(イ)の方法で行うことができる。

【0065】(ア)金属板をフィルムの融点以上に加熱しておいてフィルムを貼り合わせた後冷却し、金属板に接するフィルムの表層部(薄層部)を非晶化して密着させる。

【0066】(イ)フィルムにあらかじめ接着剤をプライマーコートしておき、この面と金属板を貼り合わせる。接着剤としては公知の樹脂接着剤、例えばエポキシ系接着剤、エポキシエステル系接着剤、アルキッド系接着剤等を用いることができる。また、この接着剤に白色顔料や黄色顔料を分散させることにより着色外観を有するフィルムとすることもできる。

【0067】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明する。なお、フィルムの特性は、以下の方法で測定、評価した。

(1) 融点

Du Pont Instruments 910 DSCを用い、昇温速度20℃/分で融解ピーク温度を求める方法による。なおサンプル量は約20mgとする。

【0068】(2) 固有粘度

フィルムをオークロフェノールに溶解後、遠心分離機により酸化チタン等のフィラーを取り除き、35℃の温度にて測定した。なお、固有粘度は未延伸フィルムの値である。

【0069】(3) COOH末端量

セイワ技研製COOH自動測定装置を用い、サンプル100mgにベンジルアルコール20mgを加え、窒素雰囲気下にて、200℃で4分間加熱した後、常温に冷却し、フェノールレッドを指示薬として0.02N水酸化ナトリウムベンジルアルコール溶液を滴下して、指示薬変色までの滴定量より下記式を用いて求める。
COOH末端量(当量/トン) = 滴定量(cc) × 200

【0070】(4) 製膜性

二軸延伸製膜機において記載の方法にて製膜した結果を各々下記の基準で評価する。

○：切断がほとんど皆無であるもの。

△：切断が頻発するものの、なんとか製膜可能であるもの。

×：切断が多発し、ほとんど製膜不可能なもの。

【0071】(5) 深絞り加工性

サンプルフィルムを、230℃に加熱した板厚0.25mmのティンフリースチールの両面に貼り合せ、水冷した後、150mm径の円板状に切り取り、絞りダイスとポンチを用いて4段階で深絞り加工し、55mm径の側面無縫目容器(以下、「缶」と略す)を作成する。これらの缶の加工状況について観察し、下記の基準で評価する。

○：フィルムに異状なく加工され、フィルムに白化や破断が認められない。

△：フィルムの缶上部に白化が認められる。

×：フィルムの一部にフィルム破断が認められる。

【0072】(6) レトルト後外観

前記(5)にて、深絞り成型が良好であった缶に水を一杯まで充填した後、レトルト釜に入れ、120℃の加圧水蒸気で30分レトルト処理を施し、深絞り缶の底のポリエステル層の表面外観の変化を肉眼で観察し、下記の基準で評価する。

○：変化なし。

△：やや白濁した。

×：著しく斑点状に乳白色に変化した。

【0073】(7) 耐熱脆化性

前記(5)にて、深絞り成型が良好であった缶を150℃×5分間加熱保持した後、水を一杯まで充填して10℃に冷却し、各テストにつき10個ずつを高さ30cmから塩ビタイル床面に落とした後、缶内フィルム面の防錆性試験を行う。

【0074】防錆性試験(以下「ERV試験」と称することがある)としては、1%NaCl水を缶内に入れ、電極を挿入し、缶体を陽極にして6Vの電圧をかけた時の電流値を測定する。防錆性試験の結果を、下記の基準で評価する。

○：全10個について0.1mA以下であった。(0個について0.1mAを超えていた。)

△：1～5個について0.1mAを超えていた。

×：6個以上について0.1mAを超えていたか、あるいは、150℃×5分間加熱後、既にフィルムのひび割れが認められた。

【0075】(8) 耐レトルト性

前記(5)にて、深絞り成型が良好であった缶に水を一杯まで充填した後、レトルト釜に入れ、120℃の加圧水蒸気で30分レトルト処理を施し、しかる後、50℃で10日間保存した。得られた缶を各テストにつき10

個ずつ高さ1mから塩ビタイル床面に落とした後、缶内のERV試験を行う。ERV試験の結果を、下記の基準で評価する。

○：全10個について0.2mA以下であった。(0個について0.2mAを超えていた。)

△：1～5個について0.2mAを超えていた。

×：6個以上について0.2mAを超えていたか、あるいは、落下後既にフィルムのひび割れが認められた。

【0076】[実施例1～6、比較例1]表1に示すポリエステル組成物を、常法により乾燥、270℃で熔融混合したあと、ダイから押出して急冷固化し、未延伸フィルムを作成した。次いで、この未延伸フィルムを70℃で3.5倍に縦延伸した後、80℃で3.9倍に横延伸し、190℃で熱固定して二軸配向フィルムである金属板貼り合わせ成型加工用フィルムを得た。得られたフィルムの厚みは12μmであった。

【0077】[比較例2]実施例4において、ポリエチレンテレフタレート共重合体(I)とポリブチレンテレフタレート(II)の比率を表1のとおり変更する以外は実施例1と同様にして製膜を行ない二軸配向フィルムである金属板貼り合わせ成型加工用フィルムを得た。製膜時縦延伸工程において幅変動が激しく、かつ厚み斑が悪く切断が多発し製膜性は非常に悪かった。

【0078】[比較例3]実施例3において、ポリエチレンテレフタレート共重合体(I)を表1のとおり変更

する以外は実施例1と同様にして製膜を行ない二軸配向フィルムである金属板貼り合わせ成型加工用フィルムを得た。製膜時横延伸工程において切断が頻発し製膜性は悪かった。

【0079】[比較例4]実施例3において、ポリエチレンテレフタレート共重合体(I)を表1のとおり変更する以外は実施例1と同様にして製膜を行ない二軸配向フィルムである金属板貼り合わせ成型加工用フィルムを得た。製膜時縦延伸工程において幅変動が大きく、切断が頻発し製膜性は悪かった。

【0080】[比較例5]実施例3において、ポリブチレンテレフタレート(II)を表1のとおり変更する以外は実施例1と同様にして製膜を行ない二軸配向フィルムである金属板貼り合わせ成型加工用フィルムを得た。製膜時横延伸工程において切断が頻発し製膜性は悪かった。

【0081】[比較例6]実施例3において、ポリブチレンテレフタレート(II)を表1のとおり変更する以外は実施例1と同様にして製膜を行ない二軸配向フィルムである金属板貼り合わせ成型加工用フィルムを得た。製膜時縦延伸工程において幅変動が激しく、かつ厚み斑が悪く切断が多発し製膜性は非常に悪かった。評価結果は表2に示す通りであった。

【0082】

【表1】

	ポリエチレンテレフタレート共重合（Ⅰ）						ポリブチレンテレフタレート（Ⅱ）						数短半結
	共重合成分		融点 （℃）	固有粘度	COOH 未端基 （当量/トン）	重量 （％）	共重合成分		融点 （℃）	固有粘度	COOH 未端基 （当量/トン）	重量 （％）	晶化時間 （秒）
	組成	モル％					組成	モル％					
実施例 1	Ⅰ A	3	247	0.65	28	50	—	—	223	0.90	55	50	45
実施例 2	Ⅰ A	3	247	0.65	28	57	—	—	223	0.90	55	43	74
実施例 3	Ⅰ A	6	229	0.65	30	40	—	—	223	0.90	55	60	33
実施例 4	Ⅰ A	12	226	0.70	28	55	—	—	223	0.90	20	45	87
実施例 5	Ⅰ A	6	229	0.65	30	30	A A	20	195	0.90	60	70	42
実施例 6	N D C	12	229	0.70	25	20	—	—	223	0.90	20	30	36
比較例 1	Ⅰ A	3	247	0.65	28	80	—	—	223	0.90	55	20	181
比較例 2	Ⅰ A	12	226	0.70	28	5	—	—	223	0.90	20	95	6
比較例 3	Ⅰ A	6	228	0.85	7	40	—	—	223	0.90	55	60	123
比較例 4	Ⅰ A	6	230	0.55	58	40	—	—	223	0.90	55	60	15
比較例 5	Ⅰ A	6	229	0.65	30	40	—	—	223	1.15	5	60	119
比較例 6	Ⅰ A	6	229	0.65	30	40	—	—	224	0.65	75	60	11

IA：イソフタル酸

NDC：2,6-ナフタレンジカルボン酸

AA：アジピン酸

固有粘度：配合する前のポリマーの固有粘度を示す。

【0083】

【表2】

	製膜性	深絞り加工性	レトルト後 外観	耐熱脆化性	耐レトルト性
実施例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○
比較例 1	○	△	×	○	○
比較例 2	×	×	—	—	—
比較例 3	△	○	×	○	○
比較例 4	△	×	—	—	—
比較例 5	△	○	×	○	○
比較例 6	×	×	—	—	—

(注) —：深絞り成型が不良なため評価できなかった

【0084】表2の結果から明らかなように、本発明のフィルムを使用した缶では、深絞り加工性、レトルト後外観、耐熱脆化性および耐レトルト性に優れている。また、本発明のフィルムは、最短結晶化時間を最適化しているため、製膜性に非常に優れている。

【0085】

【発明の効果】本発明の金属板貼合せ成形加工用フィル

ムは、優れた成形加工性、レトルト後外観、耐熱脆化性および耐レトルト性を有するとともに、製膜性に非常に優れている。本発明にれば、上記特性を有する金属板貼合せ成形加工用フィルムを提供することができ、これは例えば涼飲料水用などの金属缶等を製造するのに特に好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA44 AH19 BA01 BB06 BB07
BC01
4F100 AB01A AK42A AL01A AL05A
BA02 BA07 GB16 GB18 GB23
JA04A JJ03 JL01 YY00A
4J002 CF05W CF06X GT00